

# ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第1報)

## 2-アミノジフェニレンオキシドについて

大 島 好 文\*

### Studies on Derivatives of Diphenylene Oxide. I.

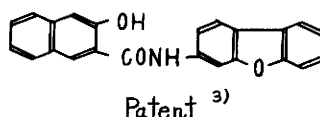
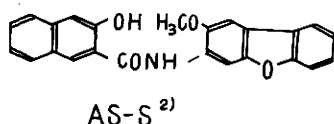
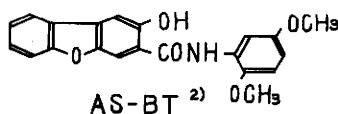
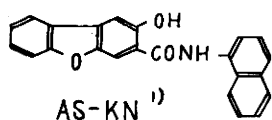
#### 2-Aminodiphenylene Oxide

Yoshibumi OSHIMA

The preparation of 2-aminodiphenylene oxide by ammonolysis of 2-halogenodiphenylene oxide, obtained by halogenation of diphenylene oxide, was studied.

2-Aminodiphenylene oxide (mp 124.5~5°C) was best prepared by ammonolysis of 2-bromodiphenylene oxide of low purity (71%, mp 87~95°C) under pressure (52~6 Kg/cm<sup>2</sup>) in 53.3% yield, which was obtained from bromination products of diphenylene oxide by vacuum distillation.

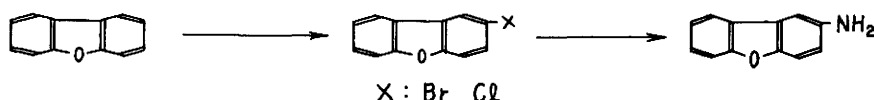
ジフェニレンオキシド(D)はコールタール中に存在する未利用資源の一つと考えられる。染料への応用としてはナフトール染料および合成繊維用アゾ染料にその例が見られる。すなわち、ナフトール染料にはつぎのようなものがある。



また合成繊維用アゾ染料のカップリング成分として、1-ヒドロキシ<sup>(4)</sup>、2-ヒドロキシ<sup>(5)</sup>、3-ヒドロキシ<sup>(4)</sup>、および4-ヒドロキシジフェニレンオキシド<sup>(4)</sup>などが用いられている。これらから、ヒドロキシジフェニレンオキシドおよびその誘導体が多く使われていることがわかる。

著者はアミノジフェニレンオキシド(AD)およびその誘導体に着目し、これらをナフトール染料および分散染料に利用せんとして研究をはじめた。本報においては2-ADの合成について報告する。

Dをモノハロゲン化すると、主生成物は2-ハロゲン置換体であることがすでに報告<sup>(6),(7)</sup>されている。これをアンモノリシスして2-ADに導いた。



\* 教授

## 1 2-ハロゲンジフエニレンオキシド (2-HD)

Dのハロゲン化において、反応条件を比較的弱くして、未反応のDを残し、ジハロゲン置換体の副生をおさえて、2-HDを合成する方法と、反応条件を比較的強くしてDを全部ハロゲン化し、2-HDと副生ジハロゲン置換体を得る方法とが考えられる。しかるにD、モノハロゲン置換体およびジハロゲン置換体の各種溶剤に対する溶解度がよく似ていて、適当な溶剤による再結晶で、これらを分離することは甚だ困難であり、再結晶によって得られる精製品の歩どまりは大変悪い。そこで、本実験においては、未反応Dを残す方法を採用し、生成物を一応Dと2-HDとの混合物と考えDと2-HDとの混融曲線図から2-HDの純度をきめ、これを、つぎのアンモノリシスの原料にした。それは、アンモノリシスで生成したアミノ化合物は希塩酸に溶け、混在するDは溶けないので、この性質を利用して簡単に分離ができるからである。

### 1・1 2-クロルジフエニレンオキシド (2-CD)

Gilmanら<sup>(6)</sup>はDの水酢酸溶液に60°Cで塩素ガスを通じ、mp 102.5°Cの2-CDを得ているが、反応時間、触媒の影響などを詳しく述べていない。この文献は未反応Dを残す方法である。Oitaら<sup>(8)</sup>はDの水酢酸溶液に塩素を含む水酢酸を滴下、50°Cで一夜カキマゼ、95°Cで3hr反応させ、減圧蒸留し、mp 101~1.5°Cの2-CDを19.1%収率で、mp 98°C<のものを合せると、35.6%収率で得ている。そして、この場合2.8-ジクロル-Dの副生を認めている。

著者はGilmanらの文献<sup>(6)</sup>にしたがい、反応時間を変えて実験し、反応生成物についてバイルスタイン反応により塩素の定性試験をなし、混融曲線図から2-CDの含有率をきめ、収率を計算した。一方、生成物の一部を水酢酸またはアルコールから再結晶してmp 95~7°Cの2-CDを取得した。さらに、いろいろの触媒を加えて、この実験を行い、これらの触媒が収率に及ぼす影響をみた。結果は表1のとおりである。表1において、再結晶によって得られた収率と混融曲線図からの収率とを比較すると、実際には相当量生成していても(最高含有率78%)再結晶による分離が極めて困難であることがうかがえる。つぎに解媒の効果としては、反応時間4hrで、無触媒の10hrに

表 1

実験 No.	D g	AcOH ml	反応 温度 °C	反応 時間 hr	触 媒		再 結 晶 生 成 物			混融収 融か率 曲線 の%
					種 類	g	mp °C	g	%	
1	84	350	60	1	—	—	—	—	—	3.4
2	84	350	60	10	—	—	95.5~7	0.8	0.8	22.4
3	84	350	60	40	—	—	95.5~6.5	38.1	37.7	61
4	168	700	60	60	—	—	177~80 *	132.5	—	—
5	84	350	60	4	酢酸鉄	5	—	—	—	44.7
6	84	350	60	4	ヨウ素	0.9	—	—	—	21.0
7	84	350	60	4	鉄 粉	0.5	—	—	—	5.2

\* 2.8-ジクロルジフエニレンオキシド

ひっ敵する収率か、それ以上であるから、酢酸鉄、ヨウ素はある程度効果があるものといえる。反応時間については、40hrまでは2-CDの収率が増加しているが、60hrになると60°Cにおいても塩素の通気量が増し、反応系に沈殿が生じてくるようになり、多量のジクロル体が生ずることを知った。

### 1・2 2-ブロムジフエニレンオキシド (2-BD)

Dを直接臭素化して2-BDを合成する文献は数種<sup>(9)~(12)</sup>ある。いずれもDを適当な溶媒(二硫化炭素、四塩化炭素、酢酸)に溶かし、触媒の存在か、または不在で臭素を働かす方法である。このうち、Mayerら<sup>(9)</sup>は反応条件を明記しておらず、山城<sup>(12)</sup>は2.8-ジブロム体の合成に際し、2-BD

が副生したことを述べている。Bunhoiら<sup>(10)</sup>は触媒にヨウ素を用い、低温で反応させているが収率を明らかにしていないし、PBレポート<sup>(11)</sup>は粗生成物を減圧蒸留し、分別した留分中、凝固点90°C以上のもの(2-BDのmpは109~110°C<sup>(12)</sup>)を集めて収率を出している。

著者はPB法により実験を進め、触媒を使う場合と比較した。PB法にある粗生成物の減圧蒸留をやめ、Dと2-BDとの混融曲線図から粗生成物中の2-BDの含有率をきめ、それから収率を計算し、一方粗生成物をアルコールから再結晶して得た精製品の収率と比較した。結果は表2のとおりである。

表 2

実験 No.	D g	溶 媒 ml	Br <sub>2</sub> g	反応温度 °C	反応時間 hr	触 媒		再結晶生成物			混融収 融率 曲線の%
						種 類	g	mp °C	g	%	
21	10	200 <sup>a</sup>	9.4	15~6	9	ヨウ素	0.1	105~7	3.14	21.4	49.5
22	10	200 <sup>a</sup>	9.4	13~4	5	酢酸鉄	1.0	101~8	4.2	28.6	61.7
23	10	45 <sup>b</sup>	9.52	25~75	3	—	—	107.5~8	4.2	28.6	61.1
24	10	60 <sup>b</sup>	9.52	22~75	3	—	—	105~8	4.2	28.6	58.3
25	100	600 <sup>b</sup>	95.2	22~75	3	—	—	102~5	42.7	29.3	58.8

a : AcOH, b : CCl<sub>4</sub>

表2において、再結晶によって得られた収率と混融曲線図からの収率とを比較すると、精製品は約半分になることがわかる。2-CDの場合とちがって、2-BDの合成には触媒の効果はあまりないようであるが、比較的低温で反応を行える利点を与える。

ナフタリンの臭素化に用いられたジオキサン—ジブロマイド法<sup>(13)</sup>をDの臭素化に応用した結果、実験回数が少なかったため、みるべき収率の向上はなかったが、操作が簡単である点から、今後研究してみる価値があるように思える。

### 1・3 混融曲線図

Dの塩素化または臭素化により得られた粗生成物中の2-CDまたは2-BDの含有率をきめるために、Dと2-CDおよびDと2-BDの混融曲線図を作製した結果は図1および図2に示してある。

## 2 2-アミノジフエニレンオキシド (2-AD)

### 2・1 2-CD から 2-AD

2-CDから2-ADをアンモノリスによって導く文献はないので、2-BDから2-ADを合成する文献<sup>(6)</sup>を参考にして行った。Gilmanら<sup>(6)</sup>は塩化第一銅を触媒にしているが、本実験においては酢酸銅を用い、反応時間およびアンモニア水の量を変えて行った。使用したオートクレーブは内温をはかれない型のものであったから、アンモニアのガス圧が所定の反応温度(200~210°C)に相当する圧力を示す点で反応を進めた。原料2-CDにはその合成過程から、Dが含まれていると考えられるので、反応後温水でとり出し、得られた沈殿物を希塩酸で抽出して不溶のDおよび未反応2-CDとわけ、2-ADを塩酸塩の型で取得、アンモニア水で遊離させた。結果は表3のとおりである。

表3から、反応時間は長い方がよく、アンモニア水の量は25gでは少く、50gと62.5gではあまり変わらないことがわかる。18hr反応でも約25~6%の原料が回収された。またアンモニア水の量は25gでも理論量の7.2倍になっていることから考えて、オートクレーブの占める空間が何らかの役割を果たしていることがうかがえる。

表 3

実験 No.	2-CD g	24%アン モニア水 g	触 媒 g	反時 応間 hr	圧 力 kg/cm <sup>2</sup>	粗 生 成 物		塩抽出 物 g	2-AD		
						mp, °C	g		mp, °C	g	%
31	5	25	0.5	9	55~9	78 ~ 82	4.7	1.2	120~2.5	1	22.4
32	5	50	0.5	1	55~9	93 ~ 4	5.2	0.2	122~4	0.2	4.4
33	5	50	0.5	9	50~9	91 ~105	5.4	2.6	122~3	1.8	40.0
34	5	62.5	0.5	9	50~9	82 ~102	5	2.8	120~2.5	1.9	42.2
35	5	50	0.5	18	50~9	112.5~7	5	3.2	121~3	2.6	57.8

## 2・2 2-BD から 2-AD

Gilman ら<sup>(6)</sup>の文献にしたがって行い、触媒を酢酸銅に変え、反応時間、アンモニア水の量、触媒の有無、圧力などについてしらべた。原料 2-BD は精製品 mp 106~8°C のものが用いられた。使用オートクレーブならびに反応後の処理は前項 2-CD からの場合と全く同様である。結果は表 4 のとおりである。

表 4

実験 No.	2-BD g	24%アン モニア水 g	触 媒 g	反時 応間 hr	圧 力 kg/cm <sup>2</sup>	塩抽出 物 g	粗 2-AD			精 製 2-AD		
							mp, °C	g	%	mp, °C	g	%
40	4.5	25	0.5	0.5	50	2.2	120~2	1.4	42	125.5~6	0.7	21.2
41	5	25	0.5	8	50~6	0.6	121~3	0.3	8	125~6	0.2	5.4
42	5	25	0.5	6	50~9	—	120~1	1.6	43	126~7	0.7	18.9
43	5	25	0.5	4	50~8	3.9	118~20	3.1	84	125~6	1.2	32.4
44	5	25	0.5	2	50~6	3.8	119~20	3.1	84	125.5~6	1.5	40.5
45	5	25	0.5	2	50~5	3.9	121~3	3.1	84	126~7	1.5	40.5
46	5	25	0.5	1	50~6	4.0	121~3	2.2	59	125.5~6	1.4	37.8
47	5	50	0.5	2	50~8	3.8	120~2	3.1	84	125.5~6	1.8	48.6
48	5	12.5	0.5	2	50~2	2.4	121~2	1.5	40.5	125.5~6	0.6	16.2
49	5	25	0	2	50~8	0.2	120~2	0.1	3	—	—	—
50	5	25	0.5	2	32~8	3.1	125~6	1.4	37.8	125~6	1.4	37.8

表 4 から、つぎのことがいえる。反応時間は 2hr でよく、それより長くても短かくても収率は悪く (実験 No. 40~46), 再現性がある (No. 44~45)。アンモニア水の量を  $\frac{1}{2}$  にすると著しく収率が減少 (No. 48) し、2 倍にするとわずかに収率が向上 (No. 47) する。無触媒ではアンモノリシスがほとんど進行しない (No. 49)。反応圧力を下げる (反応温度 170~80°C に相当する) と、収率はいくらか減少するが、最初から融点のよい製品が得られる長所がある (No. 50)。

## 2・3 D から 2-BD を経て 2-AD

表 2 の実験 No. 23 に示したように、D を四塩化炭素中で臭素化すると、まず mp 73~82°C の粗生成物 (約 62% 2-BD 含有) が得られ、アルコールから数回再結晶して mp 107.5~8°C の 2-BD が収率 28.6% で分離される。この数回の再結晶は相当面倒で工業的には無理である。そこで臭素化後四塩化炭素を追い出し、残留物を減圧蒸留する PB 法<sup>(11)</sup> で得られた bp 194~205°C/20mmHg, mp 87~95°C の粗 2-BD (71% 2-BD 含有) をそのまま原料にし、前項で得られた 2-BD から 2-AD 合成の最適条件を考慮して実験を行った結果は表 5 のとおりである。

表 5 から、つぎのことがわかる。一般に純度の低い 2-BD を使うと、粗 2-AD の融点がいくらか低くなる。この反応を D だけで空試験すると、約 6~7% の損失がある (No. 57)。アンモニア水

表 5

実験 No.	2-BD(+D)		24%アン モニア水 g	酢 酸 銅 g	反時 応間 hr	反応圧力 kg/cm <sup>2</sup>	反生 成 物 g	塩抽 出 酸物 g	粗 2-AD		精製 2-AD		
	mp, °C	g							mp, °C	g	mp, °C	g	%
51	107.5~8	5	25	0.5	2	52~6	—	3.0	118~20	2.24	125~6	1.54	41.6
52	87~95	7.04	25	0.5	2	50~6	—	3.72	114.5~ 8.5	2.29	123.5~4	1.51	40.8
53	87~95	7.04	25	0.5	2	51~6	—	4.4	114~7.5	2.31	123.5~4	1.37	37.0
54 <sup>a</sup>	87~95	14.08	50	1	2	52~6	—	8.75	114.5~7	5.94	124.5~5	3.95	53.3
55 <sup>b</sup>	87~95	14.08	25	1	2	51~6	—	3.87	114~7.5	2.83	124~4.5	1.6	21.6
56	87~95	14.08	50	1	2	51~6	10.5	8.63	113.5~7	5.89	124.5~5	3.91	52.8
57 <sup>c</sup>	82~3	5	25	0.5	2	50~60	4.64	—	—	—	—	—	—

a : mp80.5~1°CのD0.1gを回収

b : mp106~7°Cの2-BD2.57gを回収

c : Dだけの空試験, D, 93.8%を回収

の量が $\frac{1}{2}$ になると収率はかなり低くなり, 原料2-BDが相当量回収される(No.55)。そして2-BDとアンモニア水との割合は変わらないが, アンモニア水の絶対量の多い方が収率がよい(No. 52, 54)これはオートクレーブの占める空間が加圧反応に影響のあることを示していると考えられる。この反応の再現性も大体において認められる(No. 52と53, No. 54と56)。いずれにしても, 純品に近い2-BDを用いても(No. 51)純度71%の2-BDを用いても(No. 52), おおむね同じ程度の収率で2-ADが得られる。このことは工業的には純度の低い2-BDの再結晶が省けることを意味し大いに意義があるといえる。すなわち, 工業的にDから2-BDを経て2-ADを製造する場合には2-BDの精製に費用と労力をかける必要はなく, Dの臭素化後蒸留して得られた純度の低い2-BDをそのまま2-ADにアンモノリスすればよいといえる。

## 実 験 の 部

### 1 2-ハロゲンジフエニレンオキシド

八幡化学工業KKから寄贈された mp 83~3.5°C のDを用いた。塩素はボンベづめのものが, 臭素是和光純薬製そのままが, それぞれ用いられた。

#### 1・1 2-クロルジフエニレンオキシド(2-CD)の合成

還流冷却器, 温度計および塩素導入管(内径6mmの硝子管)を備えた500ml容量の三口フラスコにD, 84gおよび氷酢酸(bp 116~7°C) 350mlを入れ, 60°Cに保ちつつ, 反応時間1hr, 10hr, 40hrまたは60hrの4種類の塩素化を行った。塩素ガスの流通速度は塩素ガスが硫酸洗浄ビンを通過するときの気泡によって調節され, 1min間に20泡の割合とした。

1hr反応の場合は, 反応後冷却, 沈殿を口過, 水洗, 乾燥し, 口液を適当に濃縮, 口過, 水洗, 乾燥する操作をくりかえし, そのいずれの沈殿にも塩素の存在が定性的に認められず, いまだ塩素化されていなかった。

10hr反応の場合は, 反応後の同様な処理で, mp 75~6.5°C, 21.4g; mp 63~5°C, 41.1g; mp 51.5~2.5°C, 17g; mp 45~7.5°C, 0.8g; mp 46~6.2°C, 1.5gと5種類の粗生成物が得られた。アルコールからの再結晶では第3番目のものから, mp 95.5~7°Cの2-CD 0.8g(収率0.8%)を得たにとどまった。これらの粗生成物について混融曲線図に照して2-CDの含有率をきめると合計収率は22.4%であった。

40hr反応の場合は, 同様にしてmp 87.5~91°C, 54.2g; mp 72~8°C, 22.4g; mp 59~71°C, 3.8g; mp 52.5~68°C, 7.4gと4種類の粗生成物が得られた。前二者をそれぞれ氷酢酸から再結

晶して mp 94~6°C の 2-CD が 37.7% 収率で得られた。これら粗生成物について混融曲線図に照して 2-CD の含有率をきめると合計収率は 61% であった。

60hr 反応 (D 168g, 氷酢酸 700ml 使用) の場合は反応後、冷却、ろ過、水洗、乾燥して mp 128~42°C の物質 265g を得た。この融点は 2-CD の mp 101~1.5°C (文献値<sup>(8)</sup>) よりはるかに高く、これをアルコールから再結晶して、mp 177~80°C の 2.8-ジクロルジフェニレンオキシド (mp 185°C<sup>(8)</sup>) を得た。

触媒に酢酸鉄 (5g), ヨウ素 (0.9g) または鉄粉 (0.5g) を用いた場合も、無触媒の場合と全く同様にして生成物を得、混融曲線図から 2-CD の含有率をきめ、それぞれ 44.7%, 21%, 5.2% の収率である結果を得た。

## 1・2 2-ブロムジフェニレンオキシド (2-BD) の合成

### 1・2・1 四塩化炭素または氷酢酸を溶媒にする場合

D 10g を四塩化炭素 45ml に溶解し、9.52g の臭素の四塩化炭素 15ml 溶液を 25°C において 1hr で加え、25~75°C に 1hr を要して上げ、75°C において 1hr 反応させた。つぎに 70°C の水 10ml を加え、分液し、温水で酸のなくなるまで洗浄した。四塩化炭素を蒸留して除き、残留物 (mp 73~82°C) 14.3g をアルコールから 4 回再結晶して mp 107.5~8°C の 2-BD 4.2g (収率 28.6%) を得た。前記残留物について混融曲線図に照して 2-BD の含有率をきめ、粗生成物の収率を計算すると 61.1% に相当する。このような反応条件でも微量の 2.8-ジブロム体 (mp 182~3°C) と思われるものが分離された。

触媒を用いたときはつぎのように操作した。D 10g を氷酢酸 150ml に溶かし、酢酸鉄 (1g) またはヨウ素 (0.1g) を加え、9.4g の臭素の氷酢酸 50 ml 溶液を 50 min で加え、酢酸鉄の場合は 4hr 10min, ヨウ素の場合は約 8hr, 15°C 付近で反応させた。反応後無触媒の場合と全く同様にして粗生成物を得、混融曲線図から 2-BD の含有率をきめ、それぞれ 61.7% または 49.5% の収率である結果を得た。

### 1・2・2 ジオキササン-ジプロマイドを用いる場合

100 ml 容量の三口フラスコにジオキササン 10.4g を入れ、カキマゼながら、25°C 以下で臭素 19g (モル比 1:1) を 1 hr で滴下すると赤カッ色針晶のジオキササン-ジプロマイドが生成した。これに D 20g を冷却しながら加え、60°C で 8hr 反応させた。一夜放置、ろ過、水で酸性のなくなるまで洗浄、乾燥して mp 75.8~82°C の粗 2-BD 17.5g を得た。混融曲線図から 2-BD の含有率をきめると、収率 37.5% に相当する。これをアルコールから 3 回結晶して mp 106.5~7.5°C の 2-BD, 2.23g (収率 7.6%) を得た。

## 1・3 混融曲線図の作製

### 1・3・1 D と 2-CD との混融曲線

D (mp 82~2.5°C) 0.0516g および 2-CD (mp 100~1.5°C) 0.0506g を精秤し、おのおのを 100ml のメスフラスコ内でアルコールに溶かし、それぞれ正確に 100ml にした。おのおのを別々のビュレットに入れ、たとえば D のアルコール溶液 8ml と 2-CD のアルコール溶液 2ml をとり、合計 10ml になるように 50ml 容量のエレンマイヤーフラスコにとり、湯浴上でアルコールをとばし、残留混合物の融点を測定した。結果は表 6 および図 1 のとおりである。

### 1・3・2 D と 2-BD との混融曲線

D (mp 82.3°C) および 2-BD (mp 107~8°C), それぞれ 0.1000g を精秤し、100ml のメスフラスコ内でアルコールに溶かし、それぞれ正確に 100ml にした。2-CD の場合と同様に混合し、アルコールをとばし、残留物の融点を測定した。結果は表 7 および図 2 のとおりである。

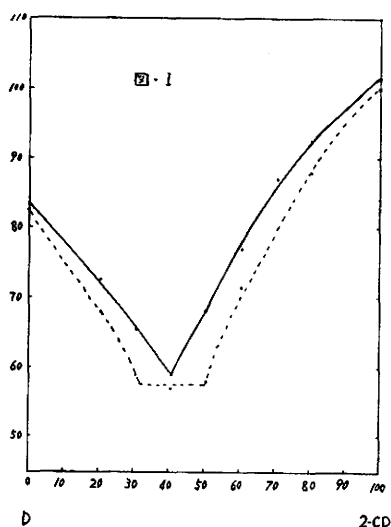


表 6

D (%)	2-CD (%)	mp (°C)
100	0	82~82.5
79.7	20.3	68~72.5
69.6	30.4	59~65.5
59.3	40.7	57~59
49.5	50.5	58~68
39.7	60.3	71.5~77
29.6	70.4	78~87
19.7	80.3	88~92.5
0	100	100~1.5

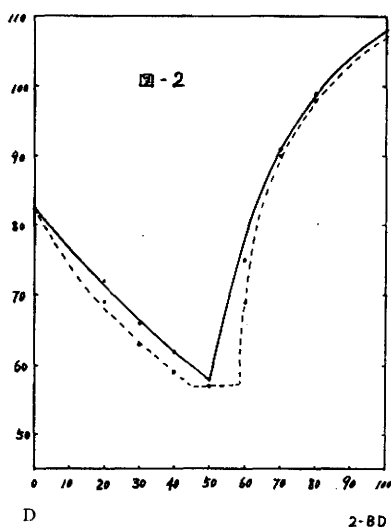


表 7

D (%)	2-BD (%)	mp (°C)
100	0	82.3
80	20	69~72
70	30	63~66
60	40	59~62
50	50	57~58
40	60	69~75
30	70	90~91
20	80	98~99
0	100	107~108

## 2 2-アミノジフェニレンオキシド (2-AD) の合成

### 2・1 2-クロルジフェニレンオキシド (2-CD) から

表1の各実験で得られた mp 95°C 以上の 2-CD を集め、アルコールから再結晶し、mp 97 ~ 8.5°C の 2-CD (混融曲線図から純度94%) を原料にした。したがって 5.3g を用いて、2-CD の実量 5g である。2-CD 5.3g, 酢酸銅 0.5g および 24% アンモニア水 50g をステンレスオートクレーブ (内容 130ml, 温度計, 攪拌器なし) に入れ、50~60Kg/cm<sup>2</sup> で 18hr 反応させた。放冷し、オートクレーブをあげ、温水 200ml でとり出し、ろ過、mp 112.5~117°C の粗製品 5g を得た。1N 塩酸 120ml と煮沸、熱ろ過し、残留物として mp 93~5°C の粗 2-CD 1.3g を回収し、ロ液の冷却によって塩酸塩 3.2g を得た。これを水 200ml と加熱溶解させ、少量の黒色樹脂状物質を熱ろ過し、ロ液に放冷後 24% アンモニア水 1ml を加え、生じた白色沈殿をろ過、水洗、乾燥して mp 121~3°C の 2-AD (後記する標品と混融試験して一致) 2.6g (収率 57.8%) を得た。

### 2・2 2-ブロムジフェニレンオキシド (2-BD) から

### 2・2・1 純度の高い2-BDを用いた場合

2-BD (mp 106~8°C, 純度95%以上) 5g, 酢酸銅 0.5g および 24% アンモニア水 50g をオートクレープに入れ, 50~8Kg/cm<sup>2</sup> で 2hr 反応させた。放冷し, オートクレープをあけ, 200ml の温水でとり出し, ロ過, 沈殿を 0.5N 塩酸 70 ml と煮沸, 熱ロ過, 冷却, 塩酸塩 3.8g を集め, 水 70ml と加熱溶解, 熱ロ過, ロ液に 24% アンモニア水 2 ml を加え, 生じた白色沈殿をロ過, 水洗, 乾燥して mp 120~2°C の粗 2-AD 3.1g (収率 84%) を得た。これをアルコールから再結晶して mp 125.5~6°C の 2-AD (N, 実験値 7.70%, 計算値 7.65%) 1.8g (収率 48.6%) を得た。

### 2・2・2 純度の低い2-BDを用いた場合

2-BD (mp 87~95°C, 71% 2-BD 含有) 14.08g (実量 10g) 酢酸銅 1g および 24% アンモニア水 50g をオートクレープに入れ, 52~6Kg/cm<sup>2</sup> で 2hr 反応させた。放冷し, オートクレープをあけ, 300ml の温水でとり出し, ロ過, 沈殿を 0.5N 塩酸 140ml と煮沸, 熱ロ過, 冷却, 塩酸塩 8.75g を集め, 水 140ml と加熱溶解, 熱ロ過, ロ液を 24% アンモニア水で中和, 生じた沈殿をロ過, 水洗, 乾燥して mp 114.5~7°C の粗 2-AD 5.94g を得た。これをアルコールから 2 回再結晶して mp 124.5~5°C の 2-AD (標品との混融試験で一致) 3.95g (収率 53.3%) を得た。前記希塩酸抽出の残留物をアルコールで処理し, mp 80.5~1.5°C の D0.1g を回収した。

付記「原料ジフェニレンオキシドを贈与いただいた当時の八幡製鉄 K K 化工部長吉田尙氏に厚くお礼申し上げる。実験に協力された卒業論文学生, 木瀬昇, 田治栄蔵, 森川守一, 平野成之の諸君に深謝の意を表する」

### 文 献

- 1) 岡 崎 : 日本学術振興会第116芳香族化学委員会 12, 134 (1959)
- 2) Venkataraman : The Chemistry of Synthetic Dyes p. 658 (1952)
- 3) F. P. 731166, U. S. P. 1936924
- 4) B. P. 462335
- 5) B. P. 596280
- 6) H. Gilman et al : J. Am. Chem. Soc. 56, 2473 (1934)
- 7) Cullinane : J. Chem. Soc. 1932, 2365
- 8) K. Oita, R. G. Johnson, H. Gilman : J. Org. Chem. 20, 657 (1955)
- 9) F. Mayer, Krieger : Ber. 55, 1661 (1922)
- 10) Bunhoi. Revé Royer : Rec. 67 175 (1948)
- 11) P. B. 80376
- 12) S. Yamashiro : Bull. Chem. Soc. Japan 16, 6 (1941)
- 13) R. W. Bayer, E. J. O'Reily : J. Org. Chem. 23, 311 (1958)

(昭和39年 9 月 9 日受理)